

**JAPAN PATENT OFFICE**

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application:      October 30, 2003

Application Number:      Patent Application No. 2003-371049  
[ST.10/C]:                      [JP2003-371049]

Applicant(s):                      HONDA MOTOR CO., LTD.

December 1, 2003

Commissioner,  
Japan Patent Office                      Yasuo IMAI

Certificated No. 2003 - 3099167

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月30日  
Date of Application:

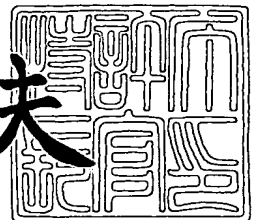
出願番号 特願2003-371049  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-371049]

出願人 本田技研工業株式会社  
Applicant(s):

2003年12月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3099167

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PSF70881HT  
【提出日】 平成15年10月30日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 8/02  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内  
    【氏名】 谷 雅樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内  
    【氏名】 高山 克彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内  
    【氏名】 新海 洋  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005326  
    【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100077805  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 佐藤 辰彦  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100077665  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 千葉 剛宏  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2002-379820  
    【出願日】 平成14年12月27日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 015174  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9711295

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

触媒を担持した電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含む触媒ペーストをシート状支持体上に塗布し、乾燥させて、電極触媒層を形成する工程と、

高分子電解質膜の両面に該電極触媒層を熱転写し、該高分子電解質膜の両面に該電極触媒層が接合された積層体を形成する工程と、

撥水性材料と電子伝導性材料とを含む第 1 のスラリーを炭素基材層上に塗布し、乾燥させて、撥水性層を形成し、次いで電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含む第 2 のスラリーを該撥水性層上に塗布し、乾燥させて、親水性層を形成して、該炭素基材と撥水性層と親水性層とからなる拡散電極を形成する工程と、

該積層体の該電極触媒層上に、予め形成された該拡散電極を、該親水性層を介して積層し加熱下に押圧して、該積層体と該拡散電極とを一体化する工程とを備えることを特徴とする膜-電極構造体の製造方法。

**【請求項 2】**

前記第 2 のスラリーは細孔形成材料を含むことを特徴とする請求項 1 記載の膜-電極構造体の製造方法。

**【請求項 3】**

前記触媒ペーストは細孔形成材料を含むことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の膜-電極構造体の製造方法。

**【請求項 4】**

前記触媒ペーストと前記第 2 のスラリーとが前記細孔形成材料を含むときに、該細孔形成材料により前記親水性層に形成される孔径  $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲の細孔の容積に対する、該細孔形成材料により前記電極触媒層に形成される孔径  $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲の細孔の容積の比の値が、 $1.0$  未満となるように、該親水性層と電極触媒層とを形成することを特徴とする請求項 3 記載の膜-電極構造体の製造方法。

**【請求項 5】**

前記親水性層に含まれるイオン伝導性材料の重量に対する、前記電極触媒層に含まれるイオン伝導性材料の重量の比の値が、 $1.0 \sim 1.4$  の範囲となるように、該親水性層と電極触媒層とを形成することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項記載の膜-電極構造体の製造方法。

**【請求項 6】**

前記親水性層に含まれる固形分の重量に対する、前記電極触媒層に含まれる固形分の重量の比の値が、 $1.0 \sim 3.5$  の範囲となるように、該親水性層と電極触媒層とを形成することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項記載の膜-電極構造体の製造方法。

**【請求項 7】**

触媒を担持した電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含む触媒ペーストをシート状支持体上に塗布し、乾燥させて、電極触媒層を形成する工程と、

高分子電解質膜の両面に該電極触媒層を熱転写し、該高分子電解質膜の両面に該電極触媒層が接合された積層体を形成する工程と、

撥水性材料と電子伝導性材料とを含む第 1 のスラリーを炭素基材層上に塗布し、乾燥させて、撥水性層を形成し、次いで電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含む第 2 のスラリーを該撥水性層上に塗布し、乾燥させて、親水性層を形成して、該炭素基材と撥水性層と親水性層とからなる拡散電極を形成する工程と、

該積層体の該電極触媒層上に、予め形成された該拡散電極を、該親水性層を介して積層し加熱下に押圧して、該積層体と該拡散電極とを一体化する工程とを備える製造方法により得られる膜-電極構造体を備えることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

**【請求項 8】**

触媒を担持した電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含む触媒ペーストをシート状支持体上に塗布し、乾燥させて、電極触媒層を形成する工程と、

高分子電解質膜の両面に該電極触媒層を熱転写し、該高分子電解質膜の両面に該電極触媒層が接合された積層体を形成する工程と、

撥水性材料と電子伝導性材料とを含む第1のスラリーを炭素基材層上に塗布し、乾燥させて、撥水性層を形成し、次いで電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含む第2のスラリーを該撥水性層上に塗布し、乾燥させて、親水性層を形成して、該炭素基材と撥水性層と親水性層とからなる拡散電極を形成する工程と、

該積層体の該電極触媒層上に、予め形成された該拡散電極を、該親水性層を介して積層し加熱下に押圧して、該積層体と該拡散電極とを一体化する工程とを備える製造方法により得られる膜-電極構造体を備える固体高分子型燃料電池を用いることを特徴とする電気機器。

【請求項9】

触媒を担持した電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含む触媒ペーストをシート状支持体上に塗布し、乾燥させて、電極触媒層を形成する工程と、

高分子電解質膜の両面に該電極触媒層を熱転写し、該高分子電解質膜の両面に該電極触媒層が接合された積層体を形成する工程と、

撥水性材料と電子伝導性材料とを含む第1のスラリーを炭素基材層上に塗布し、乾燥させて、撥水性層を形成し、次いで電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含む第2のスラリーを該撥水性層上に塗布し、乾燥させて、親水性層を形成して、該炭素基材と撥水性層と親水性層とからなる拡散電極を形成する工程と、

該積層体の該電極触媒層上に、予め形成された該拡散電極を、該親水性層を介して積層し加熱下に押圧して、該積層体と該拡散電極とを一体化する工程とを備える製造方法により得られる膜-電極構造体を備える固体高分子型燃料電池を用いることを特徴とする輸送用機器。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 膜－電極構造体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる膜－電極構造体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化している。そこで、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目されて広範に開発され、一部では実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

【0003】

前記固体高分子型燃料電池に用いる膜－電極構造体として、図7示のように、白金等の触媒がカーボンブラック等の炭素粒子に担持させた触媒粒子がイオン伝導性高分子バインダーにより一体化されることにより形成されている一対の電極触媒層3, 3を備え、両電極触媒層3, 3の間にイオン導伝可能な高分子電解質膜1を挟持すると共に、各電極触媒層3, 3の上に、拡散電極5, 5を積層した膜－電極構造体10が知られている。

【0004】

膜－電極構造体10では、電極触媒層3はプロトンの移動、生成した水の排出等のために親水性となっている。一方、拡散電極5は前記還元性ガスまたは酸化性ガスの拡散のために、炭素基材層6上に多孔性の撥水性層7が形成された構成となっており、撥水性層7を介して電極触媒層3に積層されている。前記膜－電極構造体10は、さらに各拡散電極5, 5の上に、ガス通路を兼ねたセパレータを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成する。

【0005】

前記固体高分子型燃料電池では、一方の電極触媒層3を燃料極として該燃料極側の拡散電極5を介して水素、メタノール等の還元性ガスを導入し、他方の電極触媒層3を酸素極として該酸素極側の拡散電極5を介して空気、酸素等の酸化性ガスを導入する。このようにすると、燃料極側では、前記電極触媒層3に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトンが生成し、前記プロトンは高分子電解質膜1を介して、前記酸素極側の電極触媒層3に移動する。そして、前記プロトンは、前記酸素極側の電極触媒層3で、該電極触媒層3に含まれる触媒の作用により、該酸素極に導入される前記酸化性ガスと反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線を介して接続することにより電流を取り出すことができる。

【0006】

従来、前記電極構造体は、高分子電解質膜1の両面に前記電極触媒層3, 3が接合された積層体に、前記拡散電極5を積層し、加熱下に押圧することにより、製造されている（例えば特許文献1参照。）。

【0007】

しかしながら、前記従来の製造方法では、親水性の電極触媒層3に撥水性層7を介して拡散電極5を積層するので、加熱下に押圧しても電極触媒層3と拡散電極5との間で十分な密着性を得ることができないことがあるとの不都合がある。前記電極触媒層3と前記拡散電極5との間で十分な密着性を得ることができないと、前記膜－電極構造体10を用いて固体高分子型燃料電池を構成したときに、抵抗過電圧が大きくなり、発電性能が低減する。

【特許文献1】 特開2001-345110号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

**【0008】**

本発明は、かかる不都合を解消して、電極触媒層と拡散電極との間で優れた密着性を得ることができる膜－電極構造体の製造方法を提供することを目的とする。

**【課題を解決するための手段】****【0009】**

かかる目的を達成するために、本発明の膜－電極構造体の製造方法は、触媒を担持した電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含む触媒ペーストをシート状支持体上に塗布し、乾燥させて、電極触媒層を形成する工程と、高分子電解質膜の両面に該電極触媒層を熱転写し、該高分子電解質膜の両面に該電極触媒層が接合された積層体を形成する工程と、撥水性材料と電子伝導性材料とを含む第1のスラリーを炭素基材層上に塗布し、乾燥させて、撥水性層を形成し、次いで電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含む第2のスラリーを該撥水性層上に塗布し、乾燥させて、親水性層を形成して、該炭素基材と撥水性層と親水性層とからなる拡散電極を形成する工程と、該積層体の該電極触媒層上に、予め形成された該拡散電極を、該親水性層を介して積層し加熱下に押圧して、該積層体と該拡散電極とを一体化する工程とを備えることを特徴とする。

**【0010】**

本発明の製造方法では、拡散電極を形成する際に、まず、炭素基材層上に撥水性層を形成し、次いで該撥水性層上に第2のスラリーを塗布し、乾燥させて、親水性層を形成する。前記第2のスラリーは、電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含み、触媒を含まないことを除いて、前記触媒ペーストと同一の組成を備えている。しかし、前記親水性層は、前記第2のスラリーを前記撥水性層の上に、塗布し、乾燥させて形成することにより、該撥水性層との間で優れた密着性を得ることができる。

**【0011】**

次に、本発明の製造方法では、前述のように予め前記撥水性層の上に前記親水性層を形成した拡散電極を、該親水性層を介して前記電極触媒層に積層し、加熱下に押圧する。前記拡散電極に形成されている親水性層は、前記第2のスラリーにより形成されているので、触媒を含まないことを除いて、前記電極触媒層と同一の組成を備えている。従って、前記親水性層は、前述のように加熱下に押圧することにより、容易に前記電極触媒層と接合することができ、該電極触媒層との間で優れた密着性を得ることができる。

**【0012】**

この結果、本発明の製造方法によれば、前記電極触媒層と前記拡散電極とが前記親水性層を介して一体化され、該電極触媒層と該拡散電極との間で優れた密着性を得ることができる。

**【0013】**

また、本発明の製造方法は、前記第2のスラリーが細孔形成材料を含むことを特徴とする。前記細孔形成材料としては、炭素繊維等を挙げることができる。前記細孔形成材料を含む前記第2のスラリーを前記撥水性層上に塗布して、乾燥させることにより、前記炭素繊維同士の間細孔が形成された前記親水性層を得ることができ、該細孔を介して前記還元性ガスまたは酸化性ガスを拡散させることができる。

**【0014】**

また、本発明の製造方法は、前記触媒ペーストが細孔形成材料を含むことを特徴とする。前記細孔形成材料としては、前記第2ペーストの場合と同一の炭素繊維等を挙げることができる。前記細孔形成材料を含む前記触媒ペーストを前記シート状支持体上に塗布して、乾燥させることにより、前記炭素繊維同士の間細孔が形成された前記電極触媒層を得ることができ、該細孔を介して前記還元性ガスまたは酸化性ガスを拡散させ、前記還元性ガスまたは酸化性ガスと前記触媒との接触を有利に行うことができる。また、前記細孔を介して、生成した水の排出を有利に行うことができる。

**【0015】**

また、本発明の製造方法では、前記触媒ペーストと前記第2のスラリーとが前記細孔形成材料を含むときに、該細孔形成材料により前記親水性層に形成される孔径0.01～1

$\mu\text{m}$ の範囲の細孔の容積に対する、該細孔形成材料により前記電極触媒層に形成される孔径 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ の範囲の細孔の容積の比の値が、 $1.0$ 未満となるように該親水性層と電極触媒層とを形成することにより、前記還元性ガスまたは酸化性ガスの拡散を阻害することなく、前記電極触媒層と前記拡散電極との間で優れた密着性を得ることができる。これに対して、前記比の値が $1.0$ 以上であるときには、前記電極触媒層と前記拡散電極との間で十分な密着性を得ることができたとしても、前記還元性ガスまたは酸化性ガスの拡散が阻害され、濃度過電圧が上昇してしまう。

#### 【0016】

また、本発明の製造方法では、前記親水性層に含まれるイオン伝導性材料の重量に対する、前記電極触媒層に含まれるイオン伝導性材料の重量の比の値が、 $1.0\sim 1.4$ の範囲となるように、該親水性層と電極触媒層とを形成することにより、前記電極触媒層と前記拡散電極との間で優れた密着性を得ることができる。これに対して、前記比の値が $1.0$ 未満または $1.4$ より大きいときには、前記電極触媒層と前記拡散電極との間で保水量バランスが変化してしまい、活性化過電圧あるいは濃度過電圧が上昇し、十分な発電性能が得られないことがある。

#### 【0017】

さらに、本発明の製造方法では、前記親水性層に含まれる固形分の重量に対する、前記電極触媒層に含まれる固形分の重量の比の値が、 $1.0\sim 3.5$ の範囲となるように、該親水性層と電極触媒層とを形成することにより、前記電極触媒層と前記拡散電極との間で優れた密着性を得ることができる。これに対して、前記比の値が $1.0$ 未満または $3.5$ より大きいときには、前記電極触媒層と前記拡散電極との間で十分な密着性を得ることができないことがある。

#### 【0018】

また、本発明は、前記製造方法により得られた膜-電極構造体を用いる固体高分子型燃料電池にもある。本発明の固体高分子型燃料電池は、例えば、パーソナルコンピュータ、携帯電話等の電気機器の電源、バックアップ電源等として用いることができる。また、本発明の固体高分子型燃料電池は、例えば、自動車、潜水艦等の船舶等の輸送用機器の動力等としても用いることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0019】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1は本実施形態の膜-電極構造体の製造方法を模式的に示す製造工程図であり、図2と図3とは本実施形態の膜-電極構造体の発電性能を示すグラフである。また、図4は本実施形態の膜-電極構造体における親水性層と電極触媒層との細孔容積比と発電性能との関係を示すグラフであり、図5は親水性層と電極触媒層とのイオン伝導性材料の重量比と発電性能との関係を示すグラフであり、図6は親水性層と電極触媒層との固形分の重量比と発電性能との関係を示すグラフである。

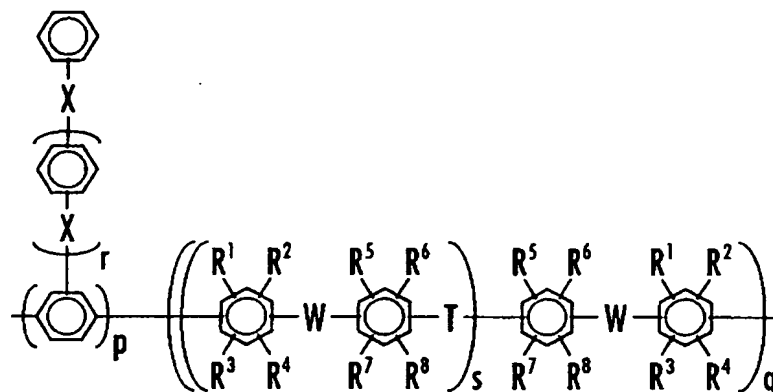
#### 【0020】

本実施形態の製造方法では、まず、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーを調製する。尚、本明細書では、「スルホン化ポリアリーレン系ポリマー」とは、次式の構成を備えるポリマーのスルホン化物を意味する。

#### 【0021】



## 【化1】

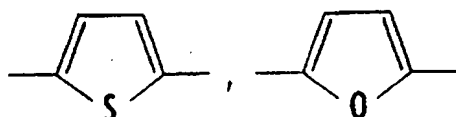


(式中、 $-X-$ は単結合、または2価の有機基であり、 $-W-$ は2価の電子吸引性基であり、 $-T-$ は2価の有機基であり、 $R^1 \sim R^8$ はフッ素原子、水素原子、アルキル基、アリール基またはアリル基であって互いに同一でも異なってもよく、 $p$ は0.5~100であり、 $q$ は99.5~0であり、 $r$ は0~10の整数であり、 $s$ は1~100の整数である)

前記2価の有機基としては、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-(CF_2)_p-$  ( $p$ は1~10の整数)、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 等の電子吸引性基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 等の基、さらに次式で表される電子供与性基等を挙げることができる。

## 【0022】

## 【化2】



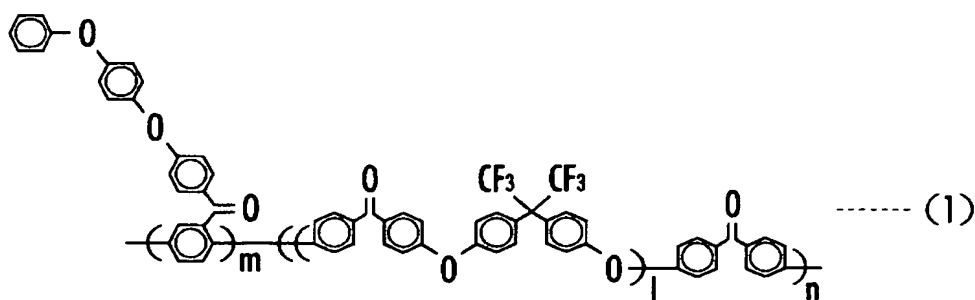
また、前記2価の電子吸引性基としては、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-(CF_2)_p-$  ( $p$ は1~10の整数)、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 等の基を挙げることができる。

## 【0023】

前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーは、例えば、式(1)で表されるポリアリーレン系ポリマーに濃硫酸を加えてスルホン化することにより調製することができる。

## 【0024】

## 【化3】



式(1)において、 $m:n=0.5 \sim 100:99.5 \sim 0$ であり、 $l$ は1以上の整数である。

## 【0025】

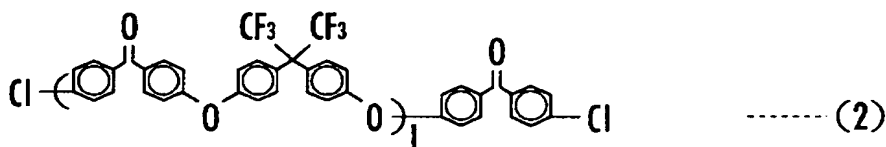
式(1)で表されるポリアリーレン系ポリマーは、例えば、次のようにして調製することができる。まず、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン(ビスフェノールAF) 67.3重量部、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン 53.5重量部、炭酸カリウム 34.6重量部を、N, N-ジメチルアセトアミドとトルエンとの混合溶媒中、窒素雰囲気下で加熱し、攪拌しながら130℃で反応させる。反応により生成する水をトルエンと共沸させて系外に除去しながら、水の生成が殆ど認められなくなるまで反応させた後、反応温度を徐々に150℃まで上げてトルエンを除去する。150℃で10時間反応を続けた後、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン 3.3重量部を加え、さらに5時間反応させる。

## 【0026】

得られた反応液を冷却後、副生した無機化合物の沈殿物を濾過して除去し、濾液をメタノール中に投入する。沈殿した生成物を濾別、回収して乾燥後、テトラヒドロフランに溶解する。これをメタノールで再沈殿することにより、次式(2)で表されるオリゴマーが得られる。前述のようにして得られる式(2)のオリゴマーでは、1の平均値は、例えば、18.9である。

## 【0027】

## 【化4】



次に、式(2)で表されるオリゴマー 28.4重量部、2, 5-ジクロロ-4'-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノン 29.2重量部、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド 1.37重量部、ヨウ化ナトリウム 1.36重量部、トリフェニルホスフィン 7.34重量部、亜鉛末 11.0重量部をフラスコに取り、乾燥窒素置換する。次に、N-メチル-2-ピロリドンを加え、80℃に加熱して攪拌下に4時間重合を行う。重合溶液をテトラヒドロフランで希釈し、塩酸/メタノールで凝固させ回収する。回収物に対してメタノール洗浄を繰り返し、テトラヒドロフランに溶解する。これをメタノールで再沈殿して精製し、濾集したポリマーを真空乾燥することにより、式(1)で表されるポリアリーレン系ポリマーが得られる。

## 【0028】

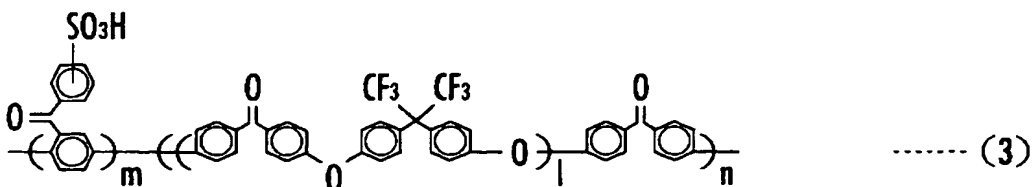
式(1)で表されるポリアリーレン系ポリマーのスルホン化は、例えば、該ポリアリーレン系ポリマーに96%硫酸を加え、窒素気流下に24時間攪拌することにより行うことができる。

## 【0029】

前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーとして、式(1)で表されるポリアリーレン系ポリマーのスルホン化物に代えて、次式(3)で表されるスルホン化ポリアリーレン系ポリマーを用いてもよい。

## 【0030】

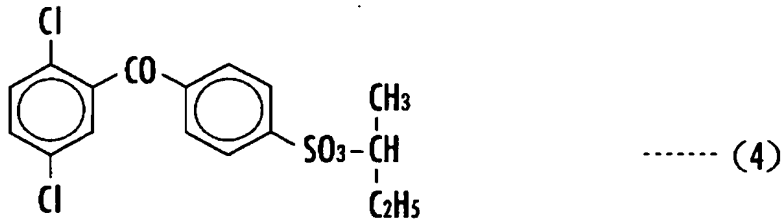
## 【化5】



式(3)で表される共重合体は、次式(4)で表されるモノマーと、前記式(2)で表されるオリゴマーとを共重合させた後、スルホン酸エステル基( $-\text{SO}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ )を加水分解してスルホン酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )とすることにより得ることができる。

【0031】

【化6】



本実施形態の製造方法では、次に、前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーをN-メチルピロリドン等の溶媒に溶解して、高分子電解質溶液を調製する。そして、前記高分子電解質溶液からキャスト法により成膜し、オーブンにて乾燥することにより、図1(a)に示すように、例えば乾燥膜厚20~60 $\mu\text{m}$ の高分子電解質膜1を形成する。

【0032】

次に、白金等の触媒をカーボンブラック(ファーネスブラック)等の電子伝導性材料に、例えば触媒:電子伝導性材料=50:50の重量比で担持させて触媒粒子を調製する。次に、前記触媒粒子と、細孔形成材料としての炭素繊維(例えば、昭和電工株式会社製VGC F(商品名))とを、イオン伝導性材料溶液としてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物(例えば、デュポン社製ナフィオン(商品名))溶液に、例えば触媒粒子:細孔形成材料:イオン伝導性材料=5:2:7の重量比で均一に分散させることにより、触媒ペーストを調製する。

【0033】

次に、図1(b)示のフッ素樹脂系離型フィルム2上に、前記触媒ペーストを触媒量が例えば0.4~0.5 $\text{mg}/\text{cm}^2$ となるようにスクリーン印刷し、乾燥させて、電極触媒層3を形成する。次に、図1(c)示のように、高分子電解質膜1を一对の電極触媒層3,3で挟持し、フッ素樹脂系離型フィルム2上からホットプレスする。

【0034】

前記ホットプレスは、例えば、100~160 $^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で、2~5MPaの範囲の面圧を掛け、5~30分間行う。この結果、電極触媒層3が高分子電解質膜1側に転写され、高分子電解質膜1と接合される。次いで、フッ素樹脂系離型フィルム2を剥離すると、図1(d)示のように、高分子電解質膜1が一对の電極触媒層3,3で挟持された積層体4が得られる。

【0035】

前記電極触媒層3は、前記炭素繊維を含む触媒ペーストにより形成されているので、該炭素繊維間の隙間に細孔が形成された多孔質体となっている。

【0036】

次に、図1(e)示の拡散電極5を形成する。拡散電極5の形成は、まず、撥水性材料としてのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粒子と、電子伝導性材料としてのカーボンブラックとを、例えば撥水性材料:電子伝導性材料=5:4の重量比で混合して得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させることにより、第1のスラリーを調製する。そして、前記第1のスラリーを、炭素基材層としてのカーボンペーパー6上に塗布して、乾燥させることにより、例えば乾燥膜厚10~20 $\mu\text{m}$ の撥水性層7を形成する。

【0037】

次に、電子伝導性材料としてのカーボンブラックと、細孔形成材料としての前記炭素繊維とを、イオン伝導性材料溶液としてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物(例えば、デュポン社製ナフィオン(商品名))溶液に、例えば電子伝導性材料:細孔形

成材料：イオン伝導性材料＝5：4：1.4の重量比で均一に分散させることにより、第2のスラリーを調製する。そして、前記第2のスラリーを、撥水性層7上に塗布して、乾燥させることにより、例えば乾燥膜厚2～10 $\mu$ mの親水性層8を形成する。

#### 【0038】

この結果、カーボンペーパー6上に撥水性層7を備え、撥水性層7上にさらに親水性層8を備える拡散電極5が形成される。前記親水性層8は、前記炭素繊維を含む前記第2のスラリーにより形成されているので、該炭素繊維間の間隙に細孔が形成された多孔質体となっている。

#### 【0039】

拡散電極5が形成されたならば、次に図1(f)に示すように、拡散電極5を、親水性層8を介して電極触媒層3に積層し、カーボンペーパー6上からホットプレスする。前記ホットプレスは、例えば、80～140℃の範囲の温度で、1～5MPaの範囲の面圧を掛け、2～10分間行う。この結果、拡散電極5が親水性層8を介して電極触媒層3に接合された膜－電極構造体9が得られる。

#### 【0040】

次に、膜－電極構造体9では、親水性層8に形成された孔径0.01～1 $\mu$ mの範囲の細孔の容積に対する、電極触媒層3に形成された孔径0.01～1 $\mu$ mの範囲の細孔の容積の比の値が1.0未満になっている。また、親水性層8に含まれるイオン伝導性材料の重量に対する、電極触媒層3に含まれるイオン伝導性材料の重量の比の値は、1.0～1.4の範囲になっている。また、親水性層8に含まれる固形分の重量に対する、電極触媒層3に含まれる固形分の重量の比の値は、1.0～3.5の範囲になっている。

#### 【0041】

次に、式(1)で表されるポリアリーレン系ポリマーのスルホン化物を用い、本実施形態の製造方法により得られた膜－電極構造体9と、親水性層8を形成しないことを除いて本実施形態と同一の製造方法により得られた図7示の膜－電極構造体10とを用いて、固体高分子型燃料電池を構成して発電を行い、電流密度に対する端子電圧と、抵抗過電圧とを測定した。電流密度に対する端子電圧の変化を図2に、電流密度に対する抵抗過電圧の変化を図3にそれぞれ示す。

#### 【0042】

図2から、親水性層8を形成した膜－電極構造体9（実施例）によれば、親水性層8を形成しなかった膜－電極構造体10（比較例）よりも、端子電圧が高く、優れた発電性能が得られることが明らかである。また、親水性層8を形成した膜－電極構造体9（実施例）によれば、親水性層8を形成しなかった膜－電極構造体10（比較例）よりも、抵抗過電圧が低く、優れた発電性能が得られることが明らかである。

#### 【0043】

図2、図3のように、親水性層8を形成した膜－電極構造体9（実施例）において優れた発電性能が得られることから、膜－電極構造体9では、電極触媒層3と拡散電極5との間で優れた密着性が得られていることが明らかである。

#### 【0044】

次に、膜－電極構造体9において、親水性層8に形成された孔径0.01～1 $\mu$ mの範囲の細孔の容積( $V_A$ )に対する、電極触媒層3に形成された孔径0.01～1 $\mu$ mの範囲の細孔の容積( $V_B$ )の比( $V_B/V_A$ )の値を、0.5～1.5の間で変化させたときの、前記比( $V_B/V_A$ )の値に対する端子電圧の変化を図4に示す。尚、図4において、端子電圧は供試膜－電極構造体9のうち、最も端子電圧の高いものの端子電圧を100とし、該端子電圧に対する比として表した。

#### 【0045】

図4から、前記比( $V_B/V_A$ )の値が、1.0未満であるときに、電極触媒層3と拡散電極5との間で優れた密着性が得られ、しかも発電性能に影響を及ぼさないことが明らかである。一方、前記比( $V_B/V_A$ )の値が、1.0を超える場合には、親水性層8によりガスの拡散が阻害されるために濃度過電圧が上昇し、発電性能を低下を引き起こしている

## 【0046】

次に、膜－電極構造体9において、親水性層8に含まれるイオン伝導性材料の重量( $W_{A1}$ )に対する、電極触媒層3に含まれるイオン伝導性材料の重量( $W_{B1}$ )の比( $W_{B1}/W_{A1}$ )の値を、0.8～1.6の間で変化させたときの、前記比( $W_{B1}/W_{A1}$ )の値に対する端子電圧の変化を図5に示す。尚、図5において、端子電圧は供試膜－電極構造体9のうち、最も端子電圧の高いものの端子電圧を100とし、該端子電圧に対する比として表した。

## 【0047】

図5から、前記比( $W_{B1}/W_{A1}$ )の値が、1.0～1.4の範囲にあるときに、電極触媒層3と拡散電極5との間で優れた密着性が得られ、しかも発電性能に影響を及ぼさないことが明らかである。一方、前記比( $W_{B1}/W_{A1}$ )の値が、1.0未満の場合は活性化過電圧が上昇し、また前記比( $W_{B1}/W_{A1}$ )の値が、1.4を超える場合には濃度過電圧が上昇して発電性能が低下する。

## 【0048】

従って、前記比( $W_{B1}/W_{A1}$ )の値が、1.0～1.4の範囲にある場合にのみ、発電性能を低下させることなく、電極触媒層3と拡散電極5との間で優れた密着性を得ることができる。

## 【0049】

次に、膜－電極構造体9において、親水性層8に含まれる固形分の重量( $W_{A2}$ )に対する、電極触媒層3に含まれる固形分の重量( $W_{B2}$ )の比( $W_{B2}/W_{A2}$ )の値を、0.8～4.0の間で変化させたときの、前記比( $W_{B2}/W_{A2}$ )の値に対する端子電圧の変化を図6に示す。尚、図6において、端子電圧は供試膜－電極構造体9のうち、最も端子電圧の高いものの端子電圧を100とし、該端子電圧に対する比として表した。

## 【0050】

図6から、前記比( $W_{B2}/W_{A2}$ )の値が、1.0～3.5の範囲にあるときに、電極触媒層3と拡散電極5との間で優れた密着性が得られ、しかも発電性能に影響を及ぼさないことが明らかである。一方、前記比( $W_{B2}/W_{A2}$ )の値が1.0未満の場合には活性化過電圧が上昇し、また前記比( $W_{B2}/W_{A2}$ )の値が、3.5を超える場合には濃度過電圧が上昇して発電性能が低下する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0051】

【図1】本発明の膜－電極構造体の製造方法の一例を模式的に示す製造工程図。

【図2】本発明の膜－電極構造体の発電性能の一例を示すグラフ。

【図3】本発明の膜－電極構造体の発電性能の一例を示すグラフ。

【図4】本発明の膜－電極構造体における親水性層と電極触媒層との細孔容積比と発電性能との関係を示すグラフ。

【図5】本発明の膜－電極構造体における親水性層と電極触媒層とのイオン伝導性材料の重量比と発電性能との関係を示すグラフ。

【図6】本発明の膜－電極構造体における親水性層と電極触媒層との固形分の重量比と発電性能との関係を示すグラフ。

【図7】従来の膜－電極構造体の一構成例を示す説明的断面図。

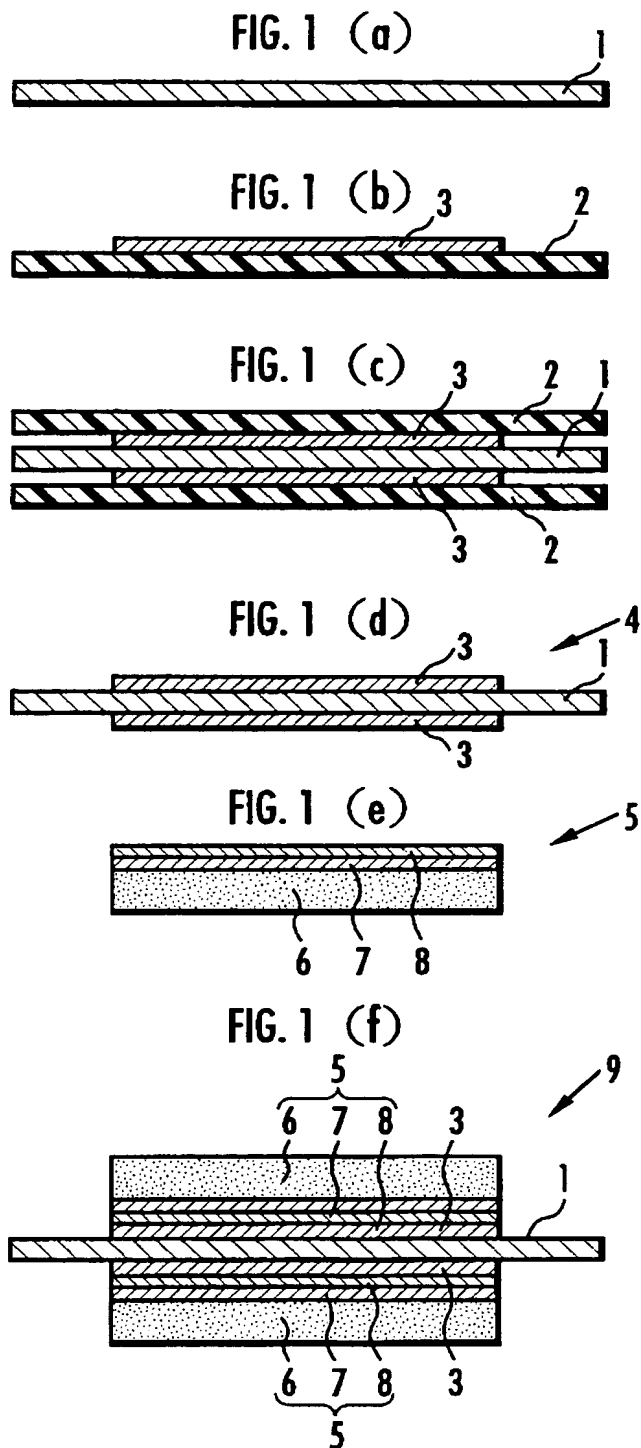
## 【符号の説明】

## 【0052】

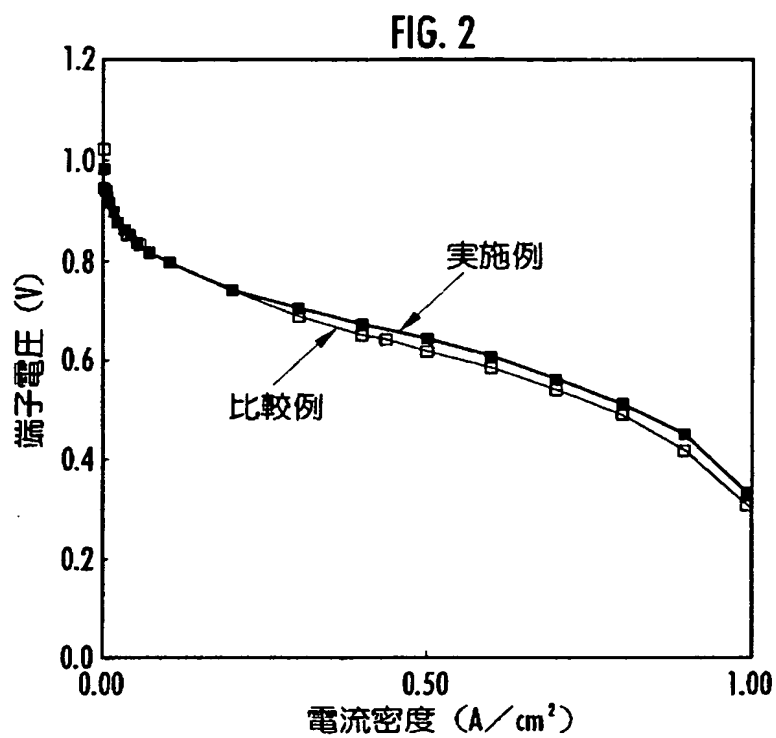
1…高分子電解質膜、 2…シート状支持体、 3…電極触媒層、 4…積層体、 5…拡散電極、 6…炭素基材層、 7…撥水性層、 8…親水性層、 9…膜－電極構造体。

【書類名】 図面

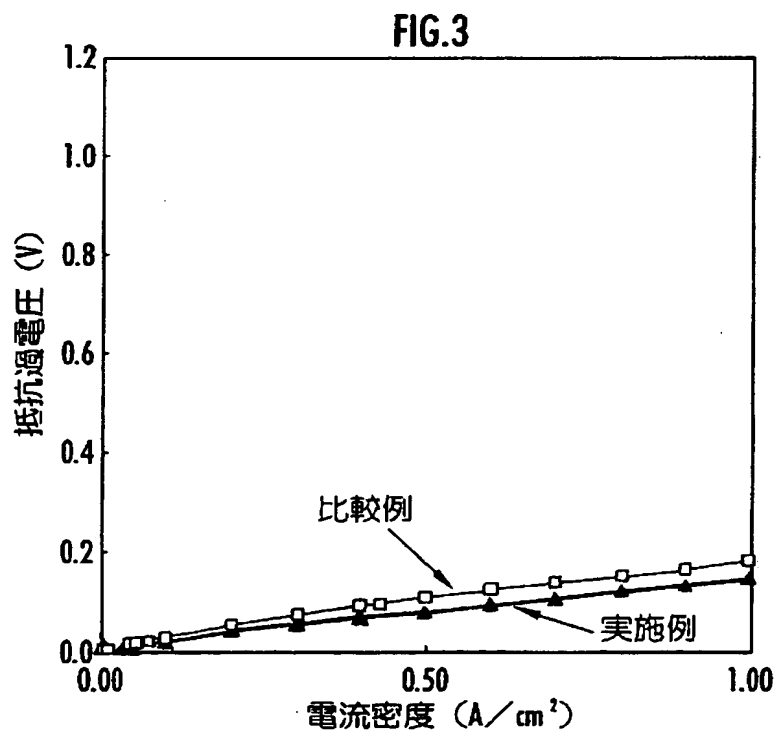
【図 1】



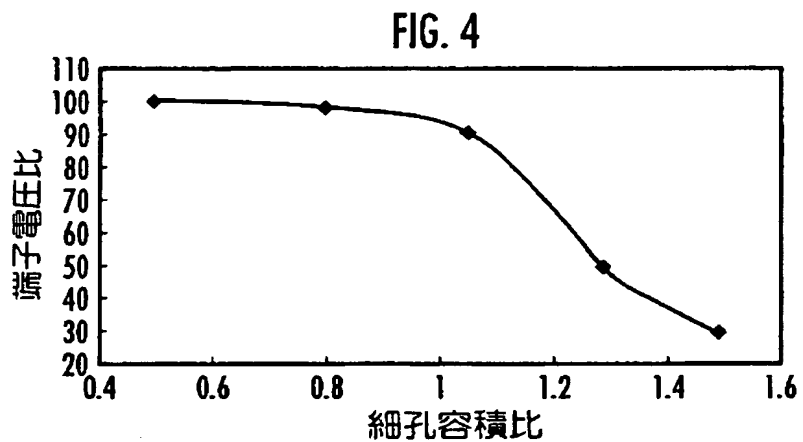
【図 2】



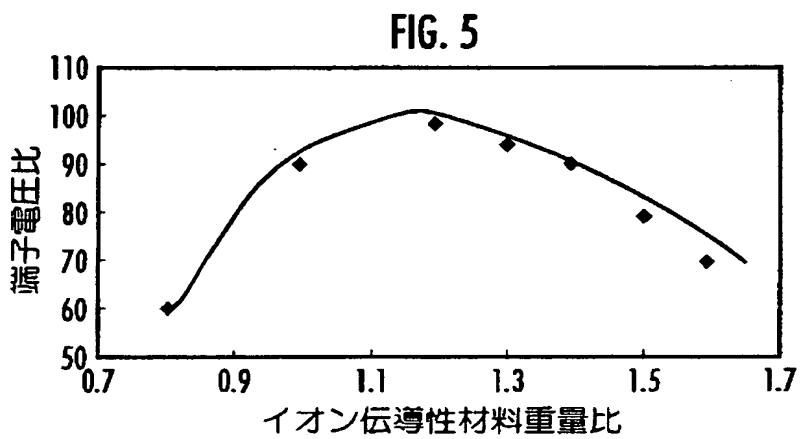
【図 3】



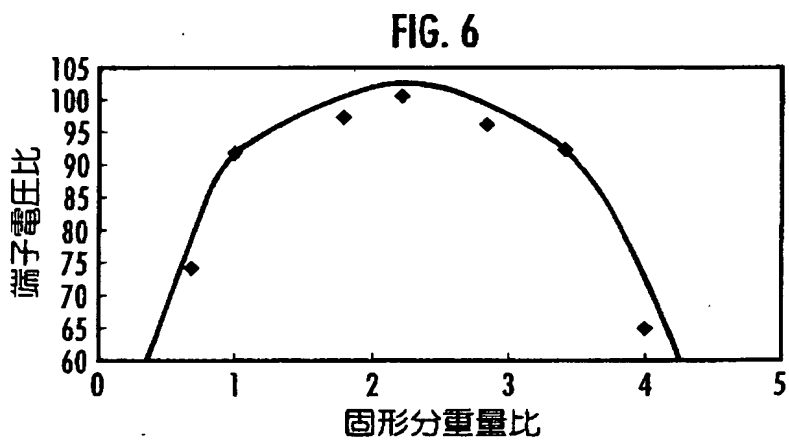
【図 4】



【図 5】



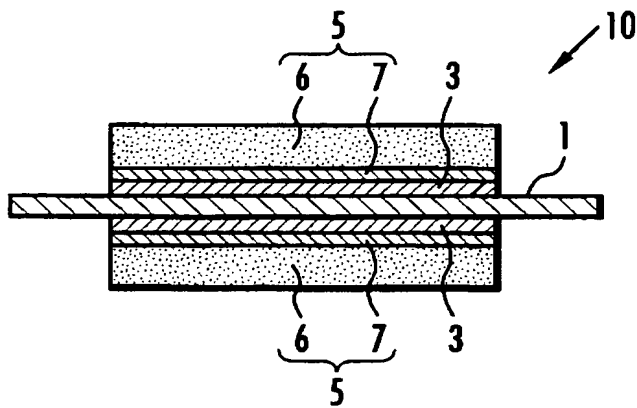
【図 6】





【図 7】

FIG. 7



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電極触媒層と拡散電極との間で優れた密着性が得られる膜－電極構造体の製造方法、該構造体を備える固体高分子型燃料電池、該燃料電池を用いる電気機器、輸送用機器を提供する。

【解決手段】 触媒を担持した電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含む触媒ペーストをシート状支持体 2 上に塗布し、乾燥させて、電極触媒層 3, 3 を形成する。高分子電解質膜 1 の両面に電極触媒層を熱転写し積層体 4 を形成する。撥水性材料と電子伝導性材料とを含む第 1 のスラリーを炭素基材層 6 上に塗布し、乾燥させて、撥水性層 7 を形成し、次いで電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを含む第 2 のスラリーを撥水性層 7 上に塗布し、乾燥させて、親水性層 8 を形成して、拡散電極 5 を形成する。電極触媒層 3 上に、予め形成された拡散電極 5 を、親水性層 8 を介して積層し加熱下に押圧して、積層体 4 と拡散電極 5 とを一体化する。

【選択図】 図 1

**認 定 : 付 加 情 報**

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 7 1 0 4 9
受付番号	5 0 3 0 1 8 0 4 2 0 6
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 1 1 月 5 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000005326
【住所又は居所】	東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】	本田技研工業株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100077805
【住所又は居所】	東京都渋谷区代々木二丁目 1 番 1 号 新宿メイン ズタワー 1 6 階 創成国際特許事務所
【氏名又は名称】	佐藤 辰彦

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100077665
【住所又は居所】	東京都渋谷区代々木 2 丁目 1 番 1 号 新宿メイン ズタワー 1 6 階 桐朋国際特許法律事務所
【氏名又は名称】	千葉 剛宏



特願 2,003-371049

出願人履歴情報

識別番号

[000005326]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目1番1号

氏 名

本田技研工業株式会社